日本応用磁気学会誌 26, 1060-1067 (2002)

Nd-Fe-B 焼結磁石の界面構造と局所結晶場

Boundary Structure and the Local Crystalline Electric Field of Nd-Fe-B Sintered Magnets

槇田 顕·山下 治·加藤宏朗*

住友特殊金属(株)研究開発センタ,大阪府三島郡島本町江川 2-15-17(〒 618-0013) *東北大学大学院工学研究科,仙台市青葉区荒巻字青葉(〒 980-8579)

K. Makita, O. Yamashita, and H. Kato*

R & D Center, Sumitomo Special Metals Co., Ltd., 2-15-17 Egawa, Shimamoto-cho, Mishima-gun, Osaka 618-0013 *Graduate School of Engineering, Tohoku University, Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579

The phase boundary between tetragonal Nd₂Fe₁₄B phase and fcc Nd rich phase in Nd Fe B sintered magnets was investigated with a high-resolution transmission electron microscope. Two types of crystallographic orientation relationships were detected between two phases in direct contact; (110)_{tetra.} // $(110)_{fcc}$, $[001]_{tetra.}$ // $[2\overline{2}3]_{fcc}$ and (110)_{tetra.} // $(010)_{fcc}$, $[001]_{tetra.}$ // $[\overline{1}02]_{fcc}$. The atomic structure of the phase boundary, based on the coincidence site lattice model, was modeled, and agreed with the observed relationships. The effective anisotropic coefficient $K_{\rm eff}$ at the Nd sites near the boundary was calculated to be 2.72×10^6 J/m³ by using the point charge model when no account was taken of the Nd rich phase. $K_{\rm eff}$ increases to $4.37 \times 10^6 \ {
m J/m^3}$ when the point charge of Nd³⁺ in the Nd rich phase is taken into account, since the positive charge of the cation enhances the magnetocrystalline anisotropy near the boundary, where the nucleation of the reverse domain may be suppressed.

Key words: Nd-Fe-B sintered magnets, coercivity, phase boundary, crystalline electric field, coincidence site lattice model, magnetocrystalline anisotropy

1. はじめに

永久磁石の保磁力の大きさが結晶粒界などにおける逆磁区 の核発生の困難さによって支配される場合,このような保磁力 の発生機構を核発生型とよぶ.Nd·Fe·B系焼結磁石は,その 初期磁化曲線の形から典型的な核発生型の保磁力機構を持 っと考えられている¹⁾.核発生型の磁石では,結晶粒界の微 視的な構造の変化によって保磁力が変化することが予想される ため,Nd·Fe·B系焼結磁石の粒界構造に関して今日まで多く の研究がなされてきた.粒界の観察にはおもに透過型電子顕 微鏡が使われている.

Sagawa ら²⁾は, Nd-Fe-B 焼結磁石中の粒界相が90 at%以上のNdからなり,格子定数が0.52 nmのfcc構造をと ることを報告した.また,焼結したままのNd-Fe-B 磁石では粒 界の周辺の透過電子顕微鏡像に周期的な歪みによるコントラ ストが見られるのに対して、焼結後に 873 K の熱処理をおこなった試料では顕微鏡像のコントラストが消滅するとともに、熱処理前にくらべて保磁力が向上すると報告している. Hiraga 6^{3} は熱処理前後での微細構造の変化を詳細に観察し、主相の周囲に約 20 nm の厚みで格子定数が 0.29 nm の bcc相が見られること、熱処理前の試料ではこの bcc 相から主相中にくさび型の bcc 相がくい込んでいること、熱処理後の試料では bcc 相と主相との界面が滑らかであることなどを報告した. その後、Ramesh 6^{4} や Tsubokawa 6^{5} は、Hiraga 6の報告した"bcc 相"が試料を薄膜化する際に形成された人為的な α -Fe 相である可能性を指摘した.しかし、薄膜化のための加工条件が同じであるにもかかわらず、熱処理前後の試料で"bcc相"が異なる形態をとることは、これらの試料間に本質的な違いがあることを暗示している.

一方,Nd·Fe·B 焼結磁石中のNd·rich 相がなぜネオジム の安定な構造である double hexagonal close-packed(dhcp) 構造をとらずに fcc 構造をとるのかという問題に対して,それは ネオジムがメタル相ではなく酸化物相となっているためであるこ とを初めて示唆したのは Stadelmaier 6⁶⁾であった. Ramesh 6⁴⁾はエネルギー分散型分光計に極めて薄い窓をも ちいて EDX スペクトルの低エネルギー側の感度を上げること によって,fcc Nd·rich 粒界相に 20 ~ 50 at%の酸素が含ま れていることを明らかにした.Tang 6⁷⁾は,Nd·Fe·B 焼結磁 石を作製した原料インゴット中に存在する dhcp 構造を持つネ オジムが,粉砕と焼結の工程を経る間に酸素と結合して fcc 構 造の Nd·rich 粒界相に変化することを,それぞれのX線回折 パターンで示した.

これらの解析的研究によれば, Nd・Fe・B 焼結磁石中の粒 界相は主として fcc 構造を持つ酸素を含んだ Nd・rich 相から なっている.また,焼結後の熱処理における形態上の変化とし ては,逆磁区の核発生の基点となりうる粒界上の格子欠陥が減 少すること,および非強磁性の粒界相が主相の周囲により連続 的な薄い膜を形成して主相を磁気的に孤立させることの2点が 観察されている.そして,これらの変化によって保磁力が向上 すると考えられている. 以上に概観したように従来の研究では粒界相の構造が保磁 カに重要な役割をはたしていることはよく認識されているが,主 相と粒界相との界面構造に着目してこれを実証的に詳しく解析 した研究は見あたらない.一方,最近の透過電子顕微鏡の性 能の向上にともなって,さまざまな材料の界面構造の研究がさ かんになってきている.著者らは最近,Nd·Fe·B系焼結磁石 の主相と粒界相との界面構造を明らかにするために,高分解 能透過電子顕微鏡による観察を試みた結果,互いに直接接し ている両相の間に特定の結晶学的方位関係を見いだし,その 概要を速報の形で報告した⁸⁾.本論文では,上記の結果を詳 しく紹介した後,観察された両相の方位関係をもとに構築した 相界面のモデルについて述べる.次に,相界面モデルにおい て主相の最外殻位置での局所的な結晶場を計算し,粒界相が 磁石の保磁力の発生にはたす役割について考察する.

2. 実験方法

高周波溶解によって Nd·Fe·B 母合金を作製した後, 平均 粒径 3.2 μ m まで粉砕し, 1.0 MA / m の静磁界中で成形を おこなった. 成形体の焼結条件は真空中, 1333 K で 4 h とし た. 焼結後の熱処理条件はアルゴンガス中, 843 K, 2 h とし た. 得られた磁石試料の組成は, Nd: 31.3 mass%, B: 1.34 mass%, O: 0.82 mass%, C: 0.027 mass%, 残部 Fe であ った. また, その着磁後の磁気特性は, H_{cJ} = 0.86 MA/m, $B_{\rm r}$ = 1.24 T, (*BH*)_{max} = 283 kJ / m³ であった.

未着磁状態の磁石から透過電子顕微鏡観察用に2種類の 円盤状の試料を切り出した.一つは磁石の配向方向が円盤の 法線に平行なもの,もう一つは配向方向が円盤の面内にあるも のである.最終的な試料調製には GATAN 社製 600C 型のイ オンエッチング装置をもちい,アルゴンガス処理時間が 25 ~ 30 h の条件で観察部分の試料の厚みが約 0.2 μ m になるよ うに調製した.

試料観察には日立製作所製 H-9000UHR 型(加速電圧 300 kV)の透過型電子顕微鏡(TEM)をもちいた. 粒界相全体 の形態観察は× 100,000 ~× 200,000 の倍率でおこなっ た. 主相と粒界相との界面構造の解析には,界面が電子線の 入射方向と平行になるように試料を傾けた"edge on"とよばれる 状態で撮影した× 2,000,000 の格子像をもちいた. また,主相 と粒界相の結晶学的方位関係の解析は,まず制限視野絞りを もちいて互いに近接したそれぞれの相の直径 80 nm の領域 からの制限視野回折像を撮影し,つぎに回折像の指数付けを おこない,さらに得られた方位関係に基づいて粒界相の結晶 方位を主相の結晶方位を基準としたステレオ投影図にプロット した.

粒界相の組成分析には TEM 用の試料をもちい, VG 社製 HB501 型電界放射型走査透過型電子顕微鏡(FESTEM)で プローブ径を1 nm に絞ってエネルギー分散型分光計による EDX スペクトルの測定をおこなった.

3. 実験結果

3.1 主相と粒界相との方位関係

低倍率(× 100,000)で撮影した試料の TEM 像から, 粒界 構造には Nd·rich 粒界相を伴うものと, 粒界相がなく主相同士 が直接接しているものとの2種類があることがわかった.また, EDX スペクトルから, この粒界相はほとんどがネオジムからな る Nd·rich 相であることが確認された. EDX スペクトルにおい て4 keV 以下の低エネルギー側では検知機の S / N 比が低 下するので, その領域に検出されるはずの酸素の量は定量で きなかった. Fig. 1 は, 粒界相を伴う粒界において, 主相の (110)面上に形成された粒界相との相界面を電子線の入射方 向を主相の[001]方向に一致させて観察したときの高分解能透 過電子顕微鏡(HRTEM)像である.主相の低指数面上に形成 されたこの相界面の格子像を見ると, 界面の直近まで格子の周 期性の乱れがほとんどなく, シャープで平坦な界面が形成され ていることがわかる.

Nd-rich 粒界相は焼結の過程で溶融して焼結の進行を促 進すると考えられている.また,焼結後の熱処理においても粒 界相の形態上の変化が見られることを冒頭で述べた.高温で 液相状態になった粒界相が冷却過程で主相の結晶粒の表面 に凝固したときの結晶方位と主相の結晶方位との間にはなんら かの関係があることが予測される.そこで,互いに接している両 相の電子線回折像から結晶学的方位関係の導出を試みた.

前述の実験方法にしたがって,3つのTEM 用試料の合計 8 箇所における互いに接している主相と粒界相の方位関係を 解析した.Fig. 2に,1組の主相,および粒界相からの制限 視野回折像の例を示す.それぞれの回折像は,格子定数a = 0.88 nm, c = 1.22 nmの正方晶,および0.548 nmのfcc でそれぞれ指数付けできた.得られた8 組の方位関係を正方 晶の方位を基準とした粒界相の方位に換算し,ステレオ投影図



Fig. 1 HRTEM image of a phase boundary constructed on the (110) plane of Nd₂Fe₁₄B phase.



Fig. 2 An example of the pair of SAD patterns in (a) $Nd_2Fe_{14}B$ phase and (b) Nd-rich phase in direct contact.

上にプロットした結果を Fig. 3 に示す. 図は試料中のランダム な箇所からの測定データに基づいて作成されたが, 方位関係 を示すプロットの位置はバラバラではなく, 下記の式で表される 特定の方位関係を中心とした2つのグループを形成している.

$(110)_{tetra.}$ // $(110)_{fcc}$,	$[001]_{ ext{tetra.}}$ // $[2\overline{2}3]_{ ext{fcc}}$	(1)
$(110)_{tetra.}$ // $(010)_{fcc}$,	$[001]_{tetra.}$ // $[\overline{1}02]_{fcc}$	(2)

ここに、 添え字の tetra., fcc はそれぞれ正方晶主相と fcc Nd・rich 相の指数であることを示す. また、記号"//"は、その両 側の指数で表された面、または方位が平行であることを示す. 式(1)に対応する回折像データは 2 組で、互いによく一致して いる. 一方、式(2)に対応する回折像データは 6 組で、その分 布は中心の周りに比較的広く分布している.

3.2 粒界相の同定

本研究で得られた Nd·rich 粒界相の結晶構造は fcc,格子 定数は 0.548 nm であった. Table 1 にネオジムの酸化物で 格子定数の近いものをまとめて示す⁹⁾¹⁰⁾. NdO₂ の結晶構



Fig. 3 Distribution of $\{100\}$ plane normals of fcc Nd-rich phase (\bigcirc, \bigoplus) in relation to tetragonal Nd₂Fe₁₄B phase (\Box) with which it is in direct contact. The symbols \bigcirc and \bigoplus are related to formulas (1) and (2), respectively.

Table 1 Structures and lattice constants of some neodymium oxides in the literature and the Nd-rich phase observed. The lattice constants of Nd₂O₃ and Nd₆O₁₁ are represented by those of a pseudo-lattice ($a = a_0 / 2$).

Compound	Structure	Lattice constant (nm)
NdO	fcc	0.5068 ^a
Nd_2O_3	bcc (c-type)	0.554 ^a
Nd_6O_{11}	cubic	$0.5547 \ ^{\rm a}$
NdO_2	CaF ₂ -type	0.5542 ^b
Nd-rich phase	fcc	0.548
^a From Ref. 9. ^b From Ref. 10.		

造はよく知られている PrO_2 からの類推でホタル石型構造であ ると推定される.また、 $Nd_2O_3(c \ D)$ や Nd_6O_{11} はホタル石型 構造を基本としており、酸素のサイトに格子欠損を含んでい る¹¹⁾.したがって、ホタル石型構造を基本とするこれらの酸化 物の格子定数とX線回折パターンのプロファイルは非常によく 似ている.さらに、ホタル石型構造の希土類副格子は格子欠損 による対称性の乱れはあるが基本的にはfcc構造である.一 方、酸素原子はfcc格子の体心と8つの角とを結ぶ線の中点 の位置に最大で8 個存在する.これらの事実から、本研究で 観察された Nd-rich相は、酸素欠損のために格子定数が NdO2に比べて1%ほど小さい変則的なホタル石型構造を持 つ酸化物相であると推定される.また、NdOの格子定数は観 察された Nd-rich相の値に比べて小さすぎる.

4. 相界面の構造

4.1 方位関係を示す座標変換式

前章では、Nd・Fe・B系焼結磁石の主相と粒界相との間に 比較的シンプルな結晶学的方位関係が成立するという観察結 果を示した.このような方位関係が見いだされた理由として、整 合性がよく、界面エネルギーの低い粒界構造の存在が示唆さ れる.この章では、対応格子モデル(coincidence site lattice model)の考え方に基づいて、観察結果を説明できるような主 相と粒界相との相界面の構造を推定する.

粒界の両側の結晶格子を粒界を越えて延長したとき,両方の格子により共有される格子点(対応格子)の密度が高い場合に,これらの結晶格子は対応方位関係にあるといい,対応方位関係にある結晶間の粒界を対応粒界(coincidence boundary)とよぶ.一般に対応粒界はそうでない粒界に比べて界面の整合性がよい.このような対応格子モデルは初め Brandon ら¹²⁾によって純粋に幾何学的なモデルとして提案されたが,後に高分解能透過電子顕微鏡による粒界構造の直接観察の技術が進歩してからは,実際の材料に対応粒界がしばしば存在

日本応用磁気学会誌 Vol. 26, No. 10, 2002

することが確認されるようになった13).

本研究のように異なる結晶構造を持つ相同士の相界面の場 合には一般に格子の対応が悪くなる.しかし、Nd2Fe14B 主相 において[110]方向の格子間距離 $\sqrt{2} a = 1.24 \text{ nm} \geq [001]$ 方向の格子間距離 c = 1.22 nm がほぼ等しいことに注目する と,正方晶主相の(110)断面では結晶格子をほぼ正方形とみな すことができ、fcc 粒界相との間に対応度の高い界面構造を想 定することができる. Fig. 4は, 上記の考え方に基づいて主相 の(110)面上で式(1)の方位関係を満たすような格子の対応を 示したもので,実線は正方晶主相,破線は fcc 粒界相の格子 を表している. 正方晶の座標軸は原点を O とし, x 軸, y 軸は 正方晶の格子定数 a を単位とし, z 軸は格子定数 c を単位と している. 界面はx + y = 0面上にある. また, fcc 粒界相の 原点 O' は O と一致し, 粒界相の格子定数を単位とする座標 軸を h 軸, k 軸, l 軸とする. 粒界相の界面上での格子点の 座標を図中に示しており、〇印で示した 110, 110, 113, 113 が対応格子である.

Fig. 4 に示した対応関係において, hkl 座標系で表された位置を xyz 座標系に変換するには次式による.

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = A_1 \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}$$
(3)



Fig. 4 A model of the lattice sites that satisfy formula (1). Solid and dashed lines indicate the lattice of tetragonal $Nd_2Fe_{14}B$ phase and fcc Nd-rich phase, respectively. The origins of the two lattices (O, O') are set to the same point. The symbol \bigcirc indicates coincidence sites. The Miller indices of the Nd-rich phase lattice are shown. ただし, A1 は座標の回転操作を表す行列で,

$$A_{1} = \begin{pmatrix} 1/2 + \alpha & \alpha & 1/3 \\ \alpha & 1/2 + \alpha & -1/3 \\ -1/4 & 1/4 & 1/3 \end{pmatrix}$$

と表される. h 軸と k 軸が直角であるという条件から α = 0.1003 が求まる. A_1 に基づき h, k, l 軸方向の格子定数を 計算するとそれぞれ 0.618, 0.618, 0.583 nm となり, 実際 の Nd rich 相の格子定数の実測値である 0.548 nm に比べ て 10 %以上大きな値になっている. つぎに, 上記と同様な 考察により, 式(2)に基づく格子の対応を考えると Fig. 5 のよう になる. ここでは, 粒界相の原点 O'は主相の原点 O に対して 1 / 2だけずれている. fcc の格子点 000, 021, 012, 013 が対応格子である. 式(3)と同様に, Fig. 5 に示した対応関係 における座標の変換は次式による.

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = A_2 \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix} (4)$$

$$A_2 = \begin{pmatrix} 2/5 & 1/\sqrt{5} & 1/5 \\ -2/5 & 1/\sqrt{5} & -1/5 \\ -1/5 & 0 & 2/5 \end{pmatrix}$$

行列 A₂ に基づいて計算した h, k, l 軸方向の格子定数は それぞれ 0.556, 0.550, 0.558 nm となり, A₁と比較して実 測値との乖離は少ない.



Fig. 5 A model of the lattice sites that satisfy formula (2). The symbols are the same as in Fig. 3. The origins of the two lattices (O, O') are set to different positions.

以上の解析の結果から,式(1),(2)を満たし,かつ対応格子 モデルとも一致するような主相と粒界相の座標の関係を表す式 (3),(4)を求めることができた.

4.2 相界面構造のモデル

前節までの考察から,主相と粒界相の相界面での格子の対応関係をモデル化できたので,さらに推論を進めて相界面でのNd 原子の位置の決定を試みた.界面構造を詳細に決める目的は,次章でおこなう界面近傍での希土類サイトにおける結晶場を計算するためである.ところで,電子線回折像の解析からは結晶同士の方位関係を知ることができるが,結晶格子内の個々の原子の位置まではわからない.そこで,まず Fig. 5 に 点線で示した格子点に Nd-rich 相の Nd 原子を配置した.このとき, Nd 原子の位置は fcc 単位格子の格子点位置(面心位置でない方)が Fig. 5 の原点 O' に来るように配置した.つぎに,主相の Nd 原子の位置を,主相の結晶構造のz = c / 2面の中心が原点 O になるようにして決定した.

Fig. 6(a)は, Fig. 4の格子点に上記の手順で Nd 原子を 配置した相界面の構造を主相の c 軸に垂直に z = 0 面で切っ た断面で示した図で, 図の右上が Nd₂Fe₁₄B 相, 左下が Nd rich 相の領域となっている. また, Fig. 6(b)は同じ相界面 モデルを z = c / 2 面で切った断面図である. Nd₂Fe₁₄B 相の 結晶構造において Nd 原子は z = 0 面上と z = c / 2 面上に のみ存在するので, c 面内で見た相界面近傍の $Nd_2Fe_{14}B$ 主相の Nd の原子位置はこれらの断面図ですべて表されている.

つぎに, Fig. 1の格子像で見られた相界面が Figs. 6(a), 6 (b)のどこにあるかを決める必要があるが,ここでは Figs. 6(a), 6(b)の x + y = 0 面が Nd-rich 相の最外殻であると仮定した. 主相の Nd サイトには 4f, 4g の 2 種類があり, 相界面に近い 順に番号をつけている. Figs. 6(a), 6(b)に細線の丸印で示し た $f_1 \sim f_3$, $g_1 \sim g_3$ の 6 種類の Nd サイトは Nd rich 相の Nd サイトとの距離が近く,実際にこれらのサイトの結晶場係数 を計算すると異常に大きな値を示す. そこで,これらの Nd 原 子は界面モデルから取り除き, 主相の最外殻の Nd サイトを g4, あるいは f4 とした. このとき, 主相と粒界相の相界面は図 中に破線で示したように x + y = a / 3 面付近にあると想定で きる.実際の相界面には鉄原子やボロン原子による界面構造 が形成されていると考えられるが,結晶場の計算には直接関係 ないのでここでは考慮しなかった. また, 式(1)に基づく相界面 モデルも, Fig.4を出発点として上記と全く同様の手順で構築 することができる.

以上の考察の結果, 観察された HRTEM 像(Fig. 1)や結晶 方位関係 (式(1), (2))と一致するような主相と粒界相の相界面 のモデルを構築できた.



Fig. 6(a) A model of the phase boundary structure for a cross-section at z = 0. The symbols \bigcirc and \bigcirc indicate the positions of Nd atoms in Nd₂Fe₁₄B phase and Nd-rich phase, respectively. Nd atoms indicated by thin circles (f₁, f₂, g₃) should be removed from the model.



Fig. 6(b) A model of the phase boundary structure for a cross-section at z = c / 2. The symbols are the same as in Fig. 6(a). Nd atoms indicated by thin circles (g_1, g_2, f_3) should be removed from the model.

5. 局所結晶場の計算

5.1 計算の手順

前章で求めた相界面モデルに基づき,界面近傍での局所的 な結晶場係数を計算し,そこでの結晶磁気異方性と保磁力機 構との関係を考察する.

Yamada らは, R_2 Fe₁₄B 型化合物(Rは希土類)の結晶構 造と格子定数の実測値に基づいて希土類サイトでの結晶場の 解析をおこない,計算から得られた結晶場係数から磁化曲線 のシミュレーションをおこなっている¹⁴⁾.彼らは,結晶場の計 算に際して第 3 近傍までの R イオンの点電荷のみを考慮して 結晶場係数 A_n^m を求めた.こうして求められた結晶場係数か ら磁化曲線を計算する際に, A_n^m の計算値そのものでなく, A_n^m に R によらない定数を掛けた値を使えば, R = Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Tm の単結晶による磁化 曲線の実測値とシミュレーション結果とのよい一致が見られた. したがって, バルクの R_2 Fe₁₄B 型化合物の結晶場係数を計算 する場合, R イオンの点電荷モデルに基づく計算はその有効 性が確認されている方法であるといえる.本研究では,上記の バルクでの結晶場係数の計算を界面近傍の Nd サイトでの計 算に適用した.不完全な結晶構造を持つ希土類・遷移金属間

Table 2Crystal electric field coefficientscalculated by using the point charge model. Theatomic sites are listed with the same symbolsas in Figs. 5(a) and 5(b). The charges of theNd-rich phase considered in the calculation areindicated. "Vacant" means that no account istaken of the Nd-rich phase.

Site	Charge	A_2^0	A_2^{-2}	A_4^0
		(Ka_0^{-2})	(Ka_0^{-2})	(Ka_0^{-4})
f ^a	Vacant	1970	- 2270	- 6.13
$\mathbf{f_7}$	Vacant	1970	- 2270	- 6.11
$\mathbf{f_5}$	Vacant	1740	2540	- 5.70
\mathbf{f}_4	Vacant	631	27.0	- 1.10
f_4	NdO2 ^b	522	381	- 1.67
f_4	NdO_2^c	764	- 331	1.28
$\mathbf{f_4}$	Nd ^b	1220	- 1690	- 1.21
$\mathbf{f_4}$	Nd ^c	1320	- 1980	0.749
g ^a	Vacant	2640	795	- 9.54
g7	Vacant	2630	790	- 9.52
g_5	Vacant	1970	- 1940	- 7.01
g 4	Vacant	2180	233	- 8.69
g 4	$\mathrm{NdO_2}^{\mathrm{b}}$	2360	773	- 9.64
g 4	NdO_2^c	2560	1390	- 9.69
g 4	Nd ^b	2560	1390	- 9.69
g4	Nd ^c	2560	1390	- 9.69

 a_0 : Bohr radius.

^a From Ref. 17.

^b After formulas (1) and (3).

^c After formulas (2) and (4).

化合物の結晶磁気異方性についての従来の研究には,例えば,SmCo5とSm2Co17の点欠陥近傍での結晶磁気異方性の研究があるが¹⁵⁾,界面構造を扱った研究はこれまで見あたらない.いうまでもなく,このような議論は前章で推定した主相の最外殻周辺の原子の位置がわかってはじめて可能になる.

以下に、Yamada らの計算方法に基づいて、相界面近傍 での主相の各 Nd サイトでの結晶場係数 A_n^m を点電荷モデ ルで計算する手順を簡単に述べる. 考慮する電荷は主相、お よび粒界相の Nd³⁺イオン、および、粒界相の O²⁻イオンであ る. 例として A_2^0 の計算式を示すと以下のようになる.

$$A_2^0 = -1/4 \Sigma Z_i i e^2 (3Z_i^2 - R_i^2) / R_i^5$$
 (5)

ここで, *Ai*)e は位置 *i* にあるイオンの電荷, *R_i*, *Z_i*は計算 したい位置からそのイオンまでの距離,および z 座標を表す. バルクでの結晶場係数は対称性により上記の3つだけを考慮 すればよいが,このことは対称性の低い界面近傍では厳密に は成り立たない.しかし,第1近似としてバルク中と同じ計算式 で計算した.

式(5)の Σ の対象となる点電荷は,計算位置からの距離が主 相中の第3近傍のNd間距離である0.584 nm以下のものに 限定し,これ以上遠い距離にある電荷の影響は無視した.主 相中の隣り合うc面内にあるNd間の距離で最も短いものは第 4近傍であり,これは無視できるので,結局,Nd³⁺イオンの感 じる結晶場は同じc面内の他のNd³⁺イオンの分布によって決 まる.主相の内部では,ドーナッツ状の形をしたNdの4f電子 雲が延びる方向に同じc面内の隣のNd³⁺イオンが存在してク ーロンエネルギーを下げるために,強い磁気異方性が生じる.

Figs. 6(a), 6(b)に例示した, 式(2)に基づく相界面モデルに おいて,まず粒界相の Nd 原子の座標を式(4)を使って計算 し、つぎに式(5)、および類似の式使って f_4 , f_5 , f_7 , g_4 , g5, g7 のそれぞれの主相の Nd サイトでの結晶場係数を計算 した. なお, Figs. 6(a), 6(b)には c 軸に垂直で, かつ主相の Nd が存在する面内の粒界相の Nd 原子だけが図示されてい るが,同一面内にないために図示されていない粒界相の Nd 原子についても上記の距離の条件を満たすものについてはす べて計算に含めた. 式(1)に基づく相界面モデルについても同 様の計算をおこなった. また, Nd rich 粒界相の役割を明らか にするため, Nd-rich 粒界相が存在しない仮想的な端面を考 え,このときの主相の最外殻 Nd サイトでの結晶場係数も比較 計算した. Table 1の説明で述べたように Nd-rich 粒界相に は酸素原子が含まれているが、Nd³⁺、O²⁻の両イオンは電荷 の極性が逆で、結晶場に対する効果も正反対である. そこで、 Nd-rich 粒界相中の酸素が全部欠損した場合の結晶場がどう なるかについても比較検討した.

5.2 計算結果

計算の結果を Table 2 に示す. 表中の Charge 欄には計 算で考慮に入れた点電荷の種類を記号で示している. 記号 "Vacant"は正方晶主相の Nd³⁺イオンからの寄与のみを考え

た場合を示し、Nd rich 粒界相が存在しない仮想的な端面の モデルに相当する. "NdO2"は正方晶からの寄与に Nd-rich 粒界相中の Nd³⁺, O²⁻の両イオンからの寄与も加えた場合 で, 添え字 b, c は結晶方位関係(式(1),(2))の違いを表す. また, "Nd"は粒界相中の Nd³⁺イオンからの寄与を考慮し, O²⁻イオンの電荷を無視した場合の数値を示す. Table 2の f7,および g7 の位置は界面から遠いため、粒界相の影響を全 く受けずバルク中と同じ環境にあると考えられる.実際、これら の計算結果は表中に添え字 a で示された Yamada らによるバ ルクの $Nd_2Fe_{14}B$ の 4f サイトと 4g サイトでの計算値とよく一致 している¹⁴⁾. f7, g7 よりもさらに界面から遠い位置にある Nd サイトでの結晶場係数の値もすべてバルク中と同じと考えてよ い. f5, g5 (f6, g6も同じ)のサイトは, 粒界相の影響は受けな いが主相中の Nd の欠落の影響を受けて異方性が低下してい るサイトである. f4, g4 は Nd-rich 粒界相の影響を最も強く 受ける主相の最外殻サイトである.これらのサイトでは, Nd-rich 粒界相の点電荷を考慮しないと結晶場係数 A20 は著 しく低下するが(特に f4), Nd-rich 粒界相の点電荷を結晶場 の計算に取り入れると、ひとつの例外を除き A_2^0 の低下の程度 が少なくなる. 粒界相がある場合の結晶方位関係の比較では, 結晶方位関係(式(2))は結晶方位関係(式(1))よりも常に結晶 場係数の回復により大きく寄与している.また, Nd rich 粒界 相中の負電荷となる酸素が欠損した場合は、そうでない場合に 比べて A20 は常に大きい.

Table 2の結晶場係数 A_n^m に, バルクの R_2 Fe₁₄B 系と同じ定数¹⁴⁾を掛けたものを使って仮想的な磁化曲線を計算し, 各サイトについての局所的な有効異方性定数 K_{eff} を求めた結果を Table 3 に示す. ここで K_{eff} は, 290 K における[001]と

Table 3 Local effective anisotropy constants at the 4f Nd sites indicated in Figs. 6(a) and 6(b). The charges considered are indicated by the same symbols as in Table 2. $H_{\rm m}$ indicates the molecular field due to the Fe⁻Nd exchange interaction.

Site	H _m (K)	Charge (>	$K_{ m eff}$ < 10 ⁶ J /	m ³)
f_7	350	Vacant	5.97	100
f_5	350	Vacant	5.40	90.4
$\mathbf{f_4}$	350	Vacant	2.72	45.6
$\mathbf{f_4}$	350	$\mathrm{NdO_2}^\mathrm{a}$	3.05	51.0
$\mathbf{f_4}$	350	Nd ^a	4.37	73.2
f_7	175	Vacant	3.07	51.4
f_5	175	Vacant	2.82	47.2
$\mathbf{f_4}$	175	Vacant	1.72	28.8
$\mathbf{f_4}$	175	NdO_2^a	1.84	30.8
$\mathbf{f_4}$	175	Nd^{a}	2.38	39.9

^a After formulas (2) and (4).

[100]の二つの方向の磁化曲線によって囲まれる領域の面積 で与えられるとした.また,この計算では文献 14)と同様に,各 Nd サイトにおける結晶場の他に、Nd-Fe 交換相互作用によ る分子場 Hm も考慮し, Nd の 4f 電子の最低多重項状態(J =9/2)に加えて励起多重項(J=11/2)の効果も取り入れ てある. 粒界相の点電荷を考慮しない場合の f4 サイトの Keff の値はバルク中の値の 45.6 %まで低下するが、粒界相が NdO2の場合,あるいは fcc·Nd の場合はそれぞれ 51.0 %, 73.2 %まで回復する. なお, Table 3の Keffの計算におい て, 6 次の結晶場係数 A6m はすべてのサイトでバルクの値に 等しいと仮定しているが、Table 2と同様に、点電荷モデル計 算による A6m の界面近傍での減少効果を取り入れても、 Keff の値にはあまり影響しないことがわかった.一方, Table 3の 下半分には,分子場 Hm がバルク値の半分に減少した場合の 計算値を示している. Keff の値はバルク値に比べて更に減少 しているが, 粒界相の種類に依存した大小関係は同様であるこ とがわかる.

5.3 考察

以上の計算結果が示すところは、相界面近傍での結晶磁気 異方性のプロファイルが、粒界相を構成するイオンの点電荷を 考慮するかどうか、さらに O^{2-} イオンの点電荷を計算に含める かどうか、によって変化するということである. すなわち、粒界相 が存在しない仮想的な端面(Fig. 7 (a))を考えた場合、主相の 最外殻位置の Nd イオンの外側に他の点電荷が存在せず、 Nd の 4f 電子雲を c 面内に固定する力が弱まるため結晶磁気 異方性が低下する. Nd rich 粒界相の Nd³⁺イオンの点電荷 を考慮した場合(Fig. 7 (b))は、4f 電子雲を c 面内に引き留め る力がはたらき、Fig. 7(a)の場合に比べて結晶磁気異方性が 増加すると考えられる. ここで議論している主相の最外殻位置 は核発生型の磁石で逆磁区の核発生がおこる場所と考えられ ている. この位置での $K_{\rm eff}$ が相対的に増加すれば、核発生に 要するエネルギーが増加するため、逆磁区が生成しにくくなっ て保磁力が向上すると考えられる. 以上の考察から、Nd rich



Fig. 7 Schematic illustrations of cations surrounding the 4f electron cloud of Nd atoms at the outermost site of $Nd_2Fe_{14}B$ phase accompanied (a) without and (b) with cations of Nd-rich boundary phase.

粒界相を伴った Nd-Fe-B 焼結磁石の結晶粒界において, Nd-rich 粒界相は正方晶主相との間に滑らかな相界面を形成 するだけでなく,相界面を介して主相の最外殻位置での結晶 場形成にあずかり,相界面近傍の局所的な結晶磁気異方性を 回復させるという積極的な役割をも担っていることが示唆され る.

ただし、Table 2に示したように、粒界相がすべて NdO2の 場合の計算では Keff の回復はあまり顕著ではない. 3.2 節で 述べたように,実際の Nd-rich 粒界相は化学量論的な CaF2 型化合物ではなく、いくらかの酸素の欠損を含んいると考えら れる.もし,熱処理中の空孔の移動によって Nd-rich 粒界相 中の酸素欠損が相界面の近傍に集中したならば, O^{2・}イオン の点電荷の影響は抑制され, Keff の値は酸素欠損のない場 合に比べて増加するだろう.以上の考察から, Nd·Fe·B 焼結 磁石において主相と粒界相が共存し,かつ最適な条件で熱処 理がおこなわれたときだけ高い保磁力が発生するという実験事 実には, 主相の最外殻位置での Keff の値の大きさが無視でき ない影響を与えていると推測される. ただし, 5.1 節でも述べた ように,界面近傍のサイトでは格子の対称性が低下しているた め、Keff のより厳密な計算においては奇数次の結晶場項等も 考慮する必要があるだろう.また,伝導電子による電荷の遮蔽 が結晶場に与える影響も,電子状態がバルクと異なると予想さ れる界面近傍のサイトでは違ってくると考えられる.

これまでの議論はすべて正方晶の c 軸に平行な相界面での 考察であったが, 実際の焼結磁石では c 軸に垂直な相界面も 存在する. この場合には Nd の上下方向にプラスイオンが接近 すると異方性が損なわれることになる. しかし, Nd2Fe14B 主 相にはネオジムとボロンが存在する面の間に鉄だけで構成され た構造があり, これが c 軸方向からの最外殻 Nd への結晶場 の影響を遮蔽する効果があるかも知れない¹⁶⁾. また, 実際の Nd-Fe-B 焼結磁石の組織中には粒界相を伴わずに主相同士 が直接接している界面も存在しており, 保磁力を議論する上で このような界面の存在も考慮する必要がある. しかし, 正方晶の 対称性が立方晶に比べて低いため, 整合性の高い対応粒界 が生成する可能性が低い. また, その構造は非晶質的な格子 の乱れを伴ったものであるかも知れない. 今回議論しなかった これらの界面構造の解明は今後に残された課題である.

6. 結論

Nd-Fe-B 焼結磁石の粒界構造が結晶磁気異方性におよぼ す影響を詳しく解析した結果,以下の結論を得た.

- (1)互いに接している正方晶 Nd₂Fe₁₄B 主相と fcc Nd-rich 粒界相との間に認められた結晶学的方位関係は,両相が 対応粒界を形成していると仮定した場合に予測される方位 関係とよく一致する.
- (2)観察結果に基づいた相界面モデルにおける主相の最外殻 位置での K_{eff} (有効異方性定数)の計算値は 3.05 × 10⁶

J / m^3 となり, 粒界相の点電荷を計算に含まない場合 の値 2.72 × 10⁶ J / m^3 に比べて大きい.

(3)上記の K_{eff} の計算値は, Nd rich 粒界相中の酸素欠損 が相界面の近傍に集中し,酸素イオンの点電荷が無視でき ると仮定すると4.37 × 10⁶ J / m³に増加する.

これらの知見が Nd-Fe-B 焼結磁石の保磁力の発生機構の 理解を深めるための新たな糸口となることを期待したい.

謝 辞

著者のひとり(K.M.)は本研究を進めるにあたり京都大学大 学院工学研究科の志賀正幸教授にご指導いただきました.こ こに記して感謝いたします.

また,透過電子顕微鏡観察を実施いただいた(株)東レリサー チセンターに感謝いたします.

文 献

1) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura, *J. Appl. Phys.*, 55, 2083 (1984).

2) M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, Y. Matsuura and K. Hiraga, *IEEE Trans. Magn.*, MAG-20, 1584 (1984).

3) Kenji Hiraga, Makoto Hirabayashi, Masato Sagawa and Yutaka Matsuura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 24, 699 (1985).

4) R. Ramesh, J. K. Chen and G. Thomas, *J. Appl. Phys.*, 61, 2993 (1987).

5) Y. Tsubokawa, R. Shimizu, S. Hirosawa and M. Sagawa, J. Appl. Phys., 63, 3319 (1988).

6) H. H. Stadelmaier and N. A. El-Masry: Proc. 4th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys, p.613 (Dayton, Ohio, 1985).

7) Weizhong Tang, Shouzeng Shou, Run Wang and C. D. Graham, Jr., J. Appl. Phys., 64, 5516 (1988).

8) Ken Makita and Osamu Yamashita, Appl. Phys. Lett., 74, 2056 (1999).

9) P. Villars and L. D. Calvert: Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetalic Phases, Vol.3, p.2845 (American Society of Metals, 1985).

10) Powder Diffraction File, Sets 1.47 (International Center for Diffraction Data, Swarthmore, Pennsylvania, 1996).

11) LeRoy Eyring: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 3, p.337 (North-Holland, Amsterdam, 1979).
12) D. G. Brandon, B. Ralph, S. Ranganathan and M. S. Wald, *Acta Met.*, 12, 813 (1964).

13)例えば, H. Ichinose and Y. Ishida, *Phil. Mag.*, 43, 1253 (1981), など.

14) Motohiko Yamada, Hiroaki Kato, Hisao Yamamoto and Yasuaki Nakagawa, *Phys. Rev.*, B 38, 620 (1988).

15) Jin Han-Min, Chen Hui-Nan, Tang Da-Shing, Han Jung-Fan and Shi Yen: Proceedings of the 6th International Workshop on Rare Earth-Cobalt Permanent Magnets and their Applications, p.549 (Baden, 1982).

16) V. Yu. Irkhin and Yu. P. Irkhin, *Phys. Rev.*, B 57, 2697 (1998).

2002年6月3日受理,2002年8月21日採録